

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND 4

DE00/406



REC'D	11 APR 2000
WIPO	PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

Die ROBERT BOSCH GMBH in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Schutzschicht“

am 12. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole B 01 D und G 08 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 28. März 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 199 05 776.1

02.02.99

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Schutzschicht

Stand der Technik

15

Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht, die für CO<sub>2</sub> relativ durchlässig und für SO<sub>2</sub> relativ undurchlässig ist. Eine derartige Schutzschicht wird beispielsweise dazu verwendet, bei einem Rauchsensor eine CO<sub>2</sub>-sensitive Polymerschicht vor einer Beschädigung bzw. Kontamination durch SO<sub>2</sub> zu schützen. Eine solche CO<sub>2</sub>-sensitive Polymerschicht dient bei einem Brandmelder als Gassensor und detektiert einen CO<sub>2</sub>-Gehalt eines Raumes, in dem der Brandmelder angebracht ist. Vorzugsweise besteht die CO<sub>2</sub>-sensitive Polymerschicht aus einer Membran, die aus einer polymeren Matrix (z.B. Polydimethylsiloxan), einer Hilfsbase (Tetraalkylammoniumhydroxid) und einem pH-sensitiven Farbstoff (z.B. Thymolblau oder andere Derivate) aufgebaut ist. Eine Beaufschlagung dieser CO<sub>2</sub>-sensitiven Membran mit CO<sub>2</sub> führt zu reversiblen Reaktionen, die vorzugsweise optisch, insbesondere auch elektrisch oder massensensitiv, nachweisbar sind und somit einen Rückschluß auf den CO<sub>2</sub>-Gehalt im überwachten Raum zulassen.

30

35

Wenn jedoch SO<sub>2</sub> auf diese CO<sub>2</sub>-sensitive Membran auftrifft, führt dies zu irreversiblen Reaktionen des Sensormaterials und somit zu einer Zerstörung der CO<sub>2</sub>-sensitiven Eigenschaft des Sensors. Da diese Reaktion der Sensormembran SO<sub>2</sub> irreversibel ist, kommt

es auf der Membran zu einer Anreicherung von SO<sub>2</sub>-Reaktionsprodukten, so daß selbst eine geringe SO<sub>2</sub>-Konzentration im Laufe der Zeit die Sensormembran beschädigt und deren CO<sub>2</sub>-Sensitivität reduziert, wodurch der mit diesem CO<sub>2</sub>-sensitiven  
5 Membransensor ausgestattete Brandmelder letztlich unbrauchbar wird.

Bekannte Schutzschichten sind als Pulverpreßkörper oder Granulate ausgebildet, die für SO<sub>2</sub> relativ undurchlässig und für CO<sub>2</sub> relativ durchlässig sind. Ebenso sind Molekularfilter bekannt, die Unterschiede in der Molekularstruktur der CO<sub>2</sub>-Moleküle ausnutzen und somit für SO<sub>2</sub>-Moleküle relativ undurchlässig und für CO<sub>2</sub>-Moleküle relativ durchlässig sind.  
10 Wenn eine derartige Schutzschicht zum Schutz eines CO<sub>2</sub>-Sensors verwendet wird, besteht jedoch der Nachteil, daß die CO<sub>2</sub>-Moleküle erst diese Schutzschicht durchdringen müssen, um zum CO<sub>2</sub>-Sensor zu gelangen. Dementsprechend kann sich für die CO<sub>2</sub>-Moleküle die Zeitdauer, welche die CO<sub>2</sub>-Moleküle benötigen, um bis zum CO<sub>2</sub>-Sensor zu gelangen, erheblich vergrößern. Diese  
15 Zeitvergrößerung wirkt sich besonders stark aus, wenn sich die CO<sub>2</sub>-Moleküle bei Fehlen einer gerichteten Strömung lediglich aufgrund ihrer temperaturbedingten kinetischen Energie bewegen (sogenannte „Braunsche Bewegung“), was z.B. bei der Rauchausbreitung im Brandfall regelmäßig vorliegt. Wenn demnach  
20 eine solche Schutzschicht bei einem Brandmelder verwendet wird, vergrößert sich durch die zur Durchdringung der Schutzschicht erforderliche Zeitdauer die Ansprechzeit des Brandmelders, das heißt die Zeit, bis der CO<sub>2</sub>-Sensor eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Konzentration detektiert.

30

#### Vorteile der Erfindung

Die erfindungsgemäße Schutzschicht mit den Merkmalen des Anspruches 1 hat demgegenüber den Vorteil, daß die CO<sub>2</sub>-Moleküle lediglich eine relativ kurze Zeitdauer benötigen, um die Schutzschicht zu durchdringen. Bei der Verwendung der  
35

erfindungsgemäßen Schutzschicht in einem Brandmelder ergibt sich dadurch der Vorteil, daß die durch die Schutzschicht bedingte Verlängerung der Ansprechzeit des Brandmelders reduziert wird.

5 Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß das  
Oxidationsprodukt von SO<sub>2</sub>, nämlich SO<sub>3</sub>, ein stark oxidierend und  
hygroskopisch wirkendes Säureanhydrid ist, das regelmäßig sofort  
zu Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) weiter reagiert. Die sich damit ausbildenden  
Sulfate können sich jedoch am Trägermaterial ablagern, so daß  
10 die Sulfate in der Schutzschicht adsorbiert werden.

Die SO<sub>2</sub>-Moleküle werden auf diese Weise auf dem Träger  
angereichert bzw. darauf gespeichert, während die CO<sub>2</sub>-Moleküle  
ohne Reaktion die Schutzschicht durchdringen können. Da  
15 theoretisch ein einziger Kontakt eines SO<sub>2</sub>-Moleküls mit der mit  
dem Oxidationsmittel ausgestatteten Trägeroberfläche ausreicht,  
um die genannte Reaktion auszulösen, müssen in der Schutzschicht  
keine komplizierten Strukturen - wie z.B. bei einem  
Pulverpresskörper - ausgebildet werden, um diesen einen Kontakt  
20 mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit gewährleisten zu  
können. Dementsprechend müssen die CO<sub>2</sub>-Moleküle auch keine  
komplizierte Schutzschichtstruktur durchdringen, so daß die CO<sub>2</sub>-  
Moleküle relativ ungehindert und unverzögert die  
erfindungsgemäße Schutzschicht durchdringen können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Träger  
wenigstens ein Rohr aufweisen, dessen Innenwandung mit dem  
Oxidationsmittel versehen ist. Bei dieser Ausführungsform müssen  
die SO<sub>2</sub>-Moleküle und die CO<sub>2</sub>-Moleküle dieses Rohr axial  
30 durchdringen, wobei nach den Gesetzen der  
Wahrscheinlichkeitslehre ein Wahrscheinlichkeitswert dafür  
vorliegt, daß die Moleküle auf die mit dem Oxidationsmittel  
beschichtete Innenwandung des Rohres auftreffen. Durch diesen  
Kontakt kann dann ein SO<sub>2</sub>-Molekül am Träger adsorbiert werden,  
35 während ein CO<sub>2</sub>-Molekül ohne Reaktion davon abprallt und seinen  
Weg fortsetzt. Über ein Verhältnis von Rohrquerschnitt zu

R. 34998

Rohrlänge kann in Abhängigkeit einer mittleren freien Weglänge der Moleküle der Wert für diese Adsorptionswahrscheinlichkeit ermittelt werden.

5 Weitere wichtige Merkmale und Vorteile der erfindungsgemäßen Schutzschicht ergeben sich aus den Unteransprüchen, aus den Zeichnungen und aus der zugehörigen Figurenbeschreibung anhand der Zeichnungen.

10 Zeichnungen

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Schutzschicht sind in den Zeichnungen dargestellt und werden im folgenden näher erläutert. Es zeigen, jeweils schematisch,

15 Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schutzschicht,

20 Fig. 2 eine perspektivische Ansicht auf eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schutzschicht,

Fig. 3 einen Seitenansicht auf eine dritte Ausführungsform der Erfindung und

Fig. 4 eine Seitenansicht (Fig. 4a) und eine Draufsicht (Fig. 4b) auf eine vierte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Schutzschicht.

#### Beschreibung der Ausführungsbeispiele

30 Entsprechend Fig. 1 ist in einem Raum 1 an einer Wand 2, insbesondere an einer Raumdecke, ein Rauchmelder 3 angebracht, der im Falle einer Rauchentwicklung im Raum 1 ein entsprechendes Warnsignal abgeben soll. Der Rauchmelder 3 enthält zu diesem Zweck einen CO<sub>2</sub>-sensitiven Sensor 4, der mit einer CO<sub>2</sub>-sensitiven Membran 5 ausgestattet ist. Darüber hinaus weist der Rauchmelder

3 einen Träger 10 auf, der hier als ein zylindrisches, insbesondere kreiszyklindrisches, Rohr 6 ausgebildet ist. Dieses Rohr 6 ist bei dieser Ausführungsform Bestandteil einer mit einer geschweiften Klammer gekennzeichneten, erfindungsgemäßen Schutzschicht 7. Durch diese Schutzschicht 7, das heißt durch das Rohr 6, ist der CO<sub>2</sub>-Sensor 4 vom Raum 1 abgetrennt.

Das Rohr 6 ist an einem axialen Ende am Rauchmelder 3 gasdicht angebracht, wobei das Rohr 6 den CO<sub>2</sub>-Sensor 4 einschließt. Das dem CO<sub>2</sub>-Sensor 4 gegenüberliegende axiale Ende des Rohres 6 ist offen und somit einem im Raum 1 enthaltenen Gas ausgesetzt. Eine Innenwandung 8 des Rohres 6 ist mit einer Beschichtung 9 aus einem nichtflüchtigen Oxidationsmittel versehen. Als Oxidationsmittel kann beispielsweise Kaliumpermanganat verwendet werden. Das Rohr 6 kann beispielsweise aus Aluminiumoxid gebildet sein.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht arbeitet wie folgt:

Sobald ein SO<sub>2</sub>-Molekül auf die Innenwandung 8 des Rohres 6 auftrifft (die Bewegungsbahn eines solchen SO<sub>2</sub>-Moleküls ist durch eine unterbrochene Linie symbolisiert), wird durch das Oxidationsmittel das SO<sub>2</sub>-Molekül zu einem SO<sub>3</sub>-Molekül aufoxidiert, wobei sich außerdem Braunstein (MnO<sub>2</sub>) ausbildet. Das Säureanhydrid SO<sub>3</sub> reagiert sofort weiter zu (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) und verbindet sich mit freigesetzten Kaliumverbindungen zu K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die durch diese Reaktionen gebildeten Festkörper, nämlich MnO<sub>2</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, setzen sich an der Innenwandung 8 des Rohres 6 fest, so daß insoweit die SO<sub>2</sub>-Moleküle vom Träger 10 der Schicht 7 bzw. vom Rohr 6 adsorbiert werden. Vorzugsweise ist das Rohr 6 aus einem korrosionsbeständigem bzw. gegenüber schwefelsauren Medien resistenten Material hergestellt, so daß weder die SO<sub>2</sub>-, die SO<sub>3</sub>-Moleküle noch (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) das Rohr 6 beschädigen können.

Im Unterschied zu einem SO<sub>2</sub>-Molekül wird ein CO<sub>2</sub>-Molekül, dessen Bewegungsbahn mit einer durchgezogenen Linie symbolisiert ist, von der Innenwandung 8 des Rohres 6 nicht adsorbiert, sondern ggf. abgelenkt, wobei das CO<sub>2</sub>-Molekül ohne größere Zeitverzögerung auf die Membran 5 des CO<sub>2</sub>-Sensors 4 auftreffen kann. Sobald eine hinreichende Menge an CO<sub>2</sub>-Molekülen auf der Membran 5 entsprechende Reaktionen ausgelöst hat, gibt der Rauchmelder 3 das Warnsignal ab.

Gemäß Fig. 2 kann der Träger 10 der erfindungsgemäßen Schutzschicht 7 auch als Block ausgebildet sein, der aus einer Vielzahl nebeneinander angeordneter und achsparallel zueinander ausgerichteter zylindrischer Rohre 6 aufgebaut sein. Die Rohre 6 haben bei dieser Ausführungsform einen rechteckigen, insbesondere quadratischen, Querschnitt. Auch hier sind die Innenwandungen 8 mit der Oxidationsmittel-Beschichtung 9 versehen.

Derartige blockartige Träger 10 lassen sich besonders einfach aus Katalysatormonolithen herstellen, die lediglich noch mit der Oxidationsmittel-Beschichtung 9 versehen werden müssen.

Entsprechend Fig. 3 kann der Träger 10 der Schutzschicht 7 auch als Block ausgebildet sein, bei dem die einzelnen Rohre 6 bezüglich einer senkrecht auf der Zeichnungsebene stehenden Geraden oder eines Punktes 11 radial ausgerichtet sind. Bei der in Fig. 3 dargestellten speziellen Ausführungsform sind die Rohre 6 nicht zylindrisch ausgebildet, sondern mit einem Querschnitt ausgestattet, der sich in Richtung auf den Punkt oder die Gerade 11 hin verjüngt. Diese Ausführungsform ermöglicht ein Eindringen von Molekülen in die Rohre 6 aus einem großen Raum-Winkelbereich, so daß CO<sub>2</sub>-Moleküle aus nahezu allen Raumrichtungen zum CO<sub>2</sub>-Sensor 4 gelangen können.

Entsprechend den Fig. 4a und 4b ist der Träger 10 der Schutzschicht 7 wiederum aus einem Block gebildet, der hier aus

mehreren, übereinander gestapelten Gittern 12 gebildet ist, die jeweils aus einer Vielzahl von einander kreuzenden Gitterstäben 13 gebildet sind. Die einzelnen Gitter 12 brauchen dabei nicht wie in den Fig. 4a und 4b zueinander fluchtend  
5 aufeinanderliegen, vielmehr können die einzelnen Gitter 12 auch versetzt zueinander angeordnet sein. Die Oxidbeschichtung 9 ist hier auf die Oberfläche der Gitterstäbe 13 aufgebracht. Durch die Anzahl der aufeinander gestapelten Gitter 12 und durch deren  
10 Maschenweite wird die Adsorptionswahrscheinlichkeit bestimmt, das heißt der Wahrscheinlichkeitswert dafür, daß ein in die Schutzschicht 7 eindringendes SO<sub>2</sub>-Molekül auf die Oberfläche eines der Gitterstäbe 13 auftrifft, dort mit dem Oxidationsmittel reagiert und so in der Schutzschicht 7 adsorbiert wird.

R. 34998

02.02.99

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Ansprüche

- 15 1. Für CO<sub>2</sub> relativ durchlässige und für SO<sub>2</sub> relativ  
undurchlässige Schutzschicht mit einem gasdurchlässigen Träger  
(10) aus einem gegenüber schwefelsauren Medien, z.B. SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>,  
resistenten Material, der eine Oberfläche (8) aufweist, die  
einem Gas aussetzbar ist und mit einem Oxidationsmittel versehen  
ist, dessen Oxidationspotential ausreicht, SO<sub>2</sub> zu oxidieren.
- 20 2. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß ein nichtflüchtiges Oxidationsmittel verwendet wird.
3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß als Oxidationsmittel Kaliumpermanganat verwendet wird.
4. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Träger (10) aus Aluminiumoxid besteht.
- 30 5. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Träger (10) wenigstens ein Rohr (6)  
aufweist, dessen Innenwandung (8) mit dem Oxidationsmittel  
versehen ist.

35

6. Schutzschicht nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) als Block ausgebildet ist, der aus einer Vielzahl von aneinander angeordneten zylindrischen Rohren (6) aufgebaut ist, die zueinander achsparallel ausgerichtet sind.

5

7. Schutzschicht nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) kreiszylindrisch ausgebildet sind.

10 8. Schutzschicht nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) als Block ausgebildet ist, der aus mehreren aneinander angeordneten Rohren (6) aufgebaut ist, die bezüglich einer Geraden oder bezüglich eines Punktes (11) radial ausgerichtet sind.

15 9. Schutzschicht nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) einen Querschnitt aufweisen, der sich zur Geraden bzw. zum Punkt (11) hin verjüngt.

20 10. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) wenigstens ein aus sich kreuzenden Gitterstäben (13) aufgebautes Gitter (12) aufweist, wobei die Gitterstäbe (13) mit dem Oxidationsmittel versehen sind.

11. Schutzschicht nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (10) als Block ausgebildet ist, der aus mehreren, aufeinandergestapelten Gittern (12) aufgebaut ist.

30 12. CO<sub>2</sub>-Sensor, insbesondere für einen Rauchmelder, dadurch gekennzeichnet, daß der CO<sub>2</sub>-Sensor (4) mit einer Schutzschicht (7) nach einem der vorhergehenden Ansprüche ausgestattet ist, die den CO<sub>2</sub>-Sensor (4) von einem auf einen CO<sub>2</sub>-Gehalt zu überwachenden Raum (1) trennt.

02.02.99

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Zusammenfassung

15 Eine für CO<sub>2</sub> relativ durchlässige und für SO<sub>2</sub> relativ undurchlässige Schutzschicht (7) soll so ausgebildet werden, daß sich für CO<sub>2</sub>-Moleküle eine reduzierte Durchdringungszeit ergibt.

20 Die erfindungsgemäße Schutzschicht (7) weist dazu einen gasdurchlässigen Träger (10) aus einem gegenüber schwefelsauren Medien, z.B. SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>, resistenten Material auf, der eine Oberfläche (8) aufweist, die einem Gas aussetzbar ist und mit einem Oxidationsmittel versehen ist, dessen Oxidationspotential ausreicht, SO<sub>2</sub> zu oxidieren. (Fig. 1)

1/2

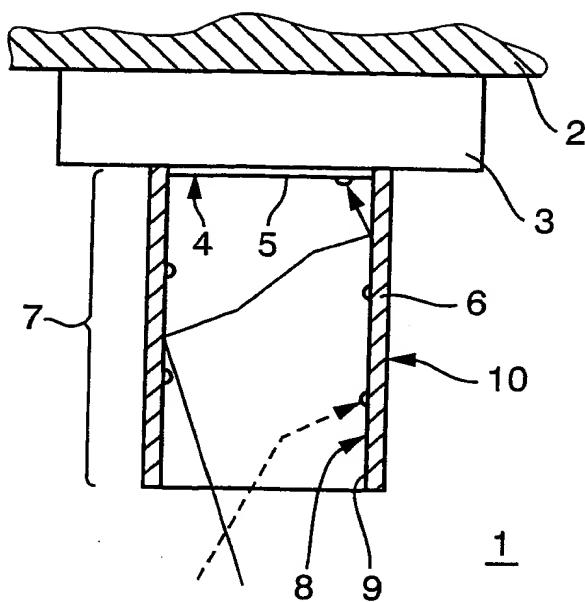


Fig. 1

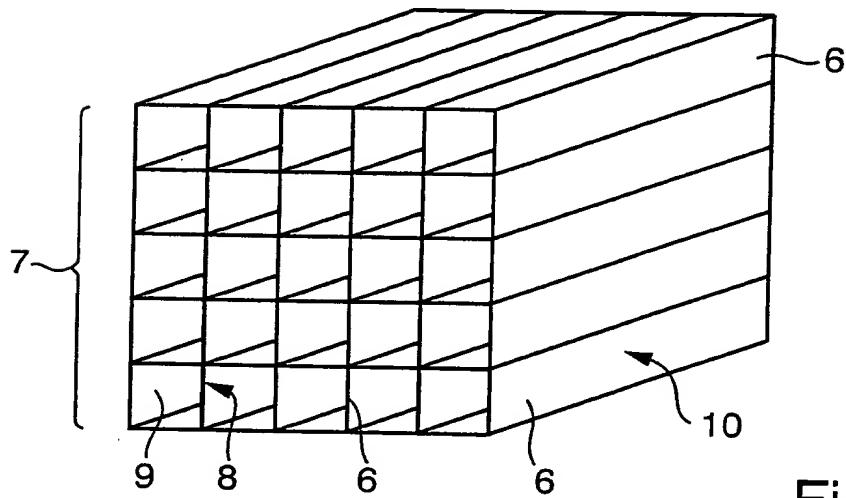


Fig. 2

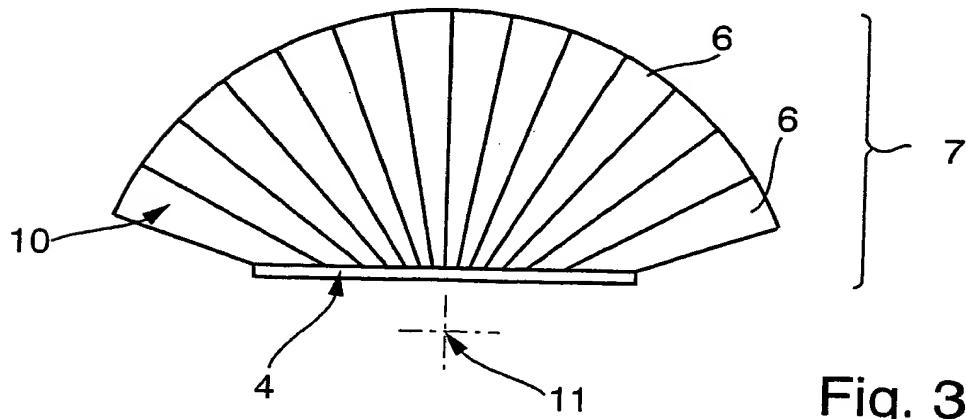


Fig. 3

2/2

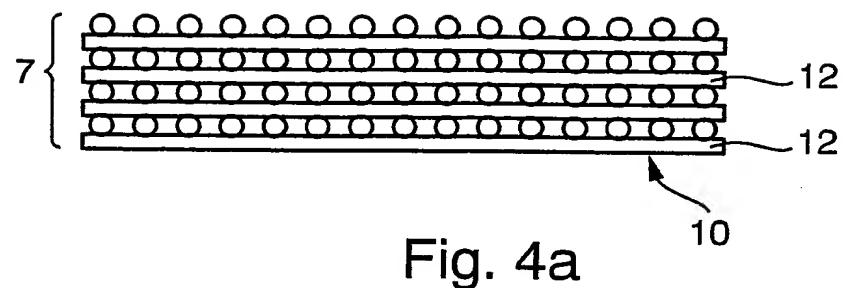


Fig. 4a

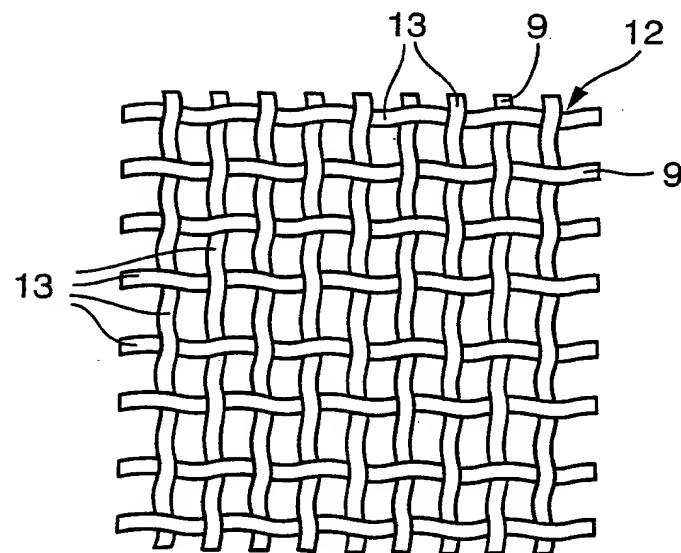


Fig. 4b

